

Japanese Patent Laid-open Publication No. SHO 55-154198 A

Publication date : December 1, 1980

Applicant : Chipekstechnic Wolfgang Dabisch (transliteration)

Title : A LIGHT-SHIELDING MATERIAL HAVING A TEMPERATURE
5 DEPENDENCE AND A RECORDING MATERIAL USING THE SAME

2. Scope of Claims

1. A light-shielding material having a temperature dependence
composed of a material pair (A/B) comprising a matrix material
10 (A) comprising at least one polymer and/or resin and at least
one organic low-molecular material (B) which is at least
partially insoluble in the matrix material (A) and is dispersed
in the matrix material as a second phase, wherein the material
pair (A/B) has a light-shielding property which varies at a
15 temperature equal to or lower than a specific temperature (T_0)
depending on a preheating temperature equal to or higher than
(T_0), and as a result, the material pair shows a maximum
light-shielding property when it is heated to a temperature
equal to or higher than a transformation temperature (T_2) higher
20 than (T_0) and then cooled to a temperature equal to or lower
than (T_0), and the material pair shows a light-shielding
property which decreases as the temperature increases when
it is heated to a transparent temperature (T_1) between (T_0)
and (T_2) in a maximum light-shielding state and then cooled
25 to a temperature equal to or lower than (T_0), and the material

pair shows a minimum light-shielding property when it is heated to a temperature between (T_1) and (T_2) and then cooled to a temperature equal to or lower than (T_0).

2. The light-shielding material according to claim 1, wherein
5 the organic low-molecular material (B) is a compound which contains at least one atom of oxygen, sulfur, nitrogen, or a halogen.

3. The light-shielding material according to claim 1 or 2, wherein the organic low-molecular material (B) is any one of
10 an alkanol, an alkanediol, a halogen alkanol, or a halogen alkane diol, an alkylamine, an alkane, an alkene, an alkyne, a halogen alkane, a halogen alkene, or a halogen alkyne, a cycloalkane, a cycloalkene, or a cycloalkyne, a saturated or unsaturated mono- or dicarboxylic acid, its ester, amide, or
15 ammonium salt, a saturated or unsaturated halogen fatty acid, its ester, amide, or ammonium salt, an allylcarboxylic acid, its ester, amide, or ammonium salt, a halogen allylcarboxylic acid, its ester, amide, or ammonium salt, a thioalcohol, a thiocarboxylic acid, its ester, amide or ammonium salt, or
20 a carboxylic acid ester of a thioalcohol, or its compound, and the number of carbon atoms is 10 to 60, and the alcohol group in the ester is saturated or unsaturated and/or substituted by a halogen.

4. The light-shielding material according to claim 3, wherein
25 the number of carbon atoms is 10 to 38.

5. The light-shielding material according to claim 3, wherein the number of carbon atoms is 10 to 30.
6. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 5, wherein the ratio of the organic low-molecular material (B) and the matrix material (A) is 1:3 to 1:16.
7. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 5, wherein the ratio of the organic low-molecular material (B) and the matrix material (A) is 1:6 to 1:12.
8. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 7, wherein the organic low-molecular material (B) has a difference of at least 5 % by volume due to the phase change.
9. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 7, wherein the organic low-molecular material (B) has a difference of 5 to 15 % by volume due to the phase change.
10. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 9, wherein the matrix material (A) contains at least polyester, polyvinyl chloride, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, other vinyl acetate compounds, vinyl chloride copolymer and/or vinylidene chloride copolymer.
11. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 10, wherein the matrix material (A) appears as a white flake.
12. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 11, wherein the temperature difference between (T_1) and (T_2) is 5 °C or more.

13. The light-shielding material according to any one of claims 1 to 11, wherein the temperature difference between (T_1) and (T_2) is 5 to 50 °C or more.

14. An erasable recording material characterized in that it is obtained by processing a light-shielding material into a film, the light-shielding material having a temperature dependence composed of a material pair (A/B) comprising a matrix material (A) comprising at least one polymer and/or resin and at least one organic low-molecular material (B) which is at least partially insoluble in the matrix material (A) and is dispersed in the matrix material as a second phase, wherein the material pair (A/B) has a light-shielding property which varies at a temperature equal to or lower than a specific temperature (T_0) depending on a preheating temperature equal to or higher than (T_0), and as a result, the material pair shows a maximum light-shielding property when it is heated to a temperature equal to or higher than a transformation temperature (T_2) higher than (T_0) and then cooled to a temperature equal to or lower than (T_0), and the material pair shows a light-shielding property which decreases as the temperature increases when it is heated to a transparent temperature (T_1) between (T_0) and (T_2) in a maximum light-shielding state and then cooled to a temperature equal to or lower than (T_0), and the material pair shows a minimum light-shielding property when it is heated to a temperature between (T_1) and (T_2) and

then cooled to a temperature equal to or lower than (T_0) .

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—154198

⑫ Int. Cl.³

B 41 M 5/26

C 09 K 3/00

G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号

6906—2H

6526—4H

7922—5B

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月1日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 温度依存性を有する透光体およびこれを利用した記録材料

⑮ 特 願 昭55—20685

⑯ 出 願 昭55(1980)2月22日

優先権主張 ⑰ 1979年2月24日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P2907352.7

⑳ 発 明 者 ヴォルフガンク・ダビツシュ
ドイツ連邦共和国6228エルトフ
イーレ・シヤルフエンシユタイ
ンシユトラツセ18番地

㉑ 発 明 者 ペーター・クーン
ドイツ連邦共和国6242ロツセル
ト1・イム・クライネン・グルン

ト5番地

㉒ 発 明 者 ジークフリート・エル・ミユラ

ドイツ連邦共和国6227エストリ
ツヒーヴィンゲル2シユニツタ
ーヴェーク13番地

㉓ 出 願 人 チツプ・エクス・テヒニク・ヴ
ォルフガンク・ダビツシュ
ドイツ連邦共和国6228エルトフ
イーレ・グロースシユトラツセ
7番地

㉔ 代 理 人 弁理士 小川信一 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

温度依存性を有する透光体およびこれを利用した記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種のポリマーおよび/または樹脂からなるマトリックス材(A)と、該マトリックス材(A)に少なくとも部分的に不溶で、かつ第2相としてその中に分散されている少なくとも一種の有機低分子物質(B)とからなる材料対(A/B)から構成された温度依存性を有する透光体であつて、該材料対(A/B)は(T₀)以上の予熱温度に依存して、特定温度(T₀)以下において透光性が変わる性質を有し、その結果、(T₀)より高い変換温度(T₁)以上に加熱して、その後(T₀)以下に冷却したとき最大透光性を示し、(T₀)と(T₁)の間にある透明温度(T₂)まで、最大透光状態で加熱し、その後(T₀)以下に冷却したとき、温度が上がるにつれて透光性が下がる性質を示し、(T₁)と(T₂)

(1)

の間の温度まで加熱して、その後(T₀)以下に冷却したとき最小の透光性を示すことを特徴とする温度依存性を有する透光体。

2. 有機低分子物質(B)が酸素、窒素、酸素、ハロゲンのうち少なくとも一つの原子を含む化合物である特許請求の範囲第1項記載の透光体。

3. 有機低分子物質(B)がアルコール、アルカンジオール、ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール、アルキルアミン、アルカン、アルケン、アルキン、ハロゲンアルカン、ハロゲンアルケンまたはハロゲンアルキン、シクロアルカン、シクロアルケンまたはシクロアルキン、飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸またはこれらのエステルまたはアミドまたはアンモニウム塩、飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩、アリルカルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩、ハロゲンアリル

(2)

- カルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩、チオアルコール、チオカルボン酸またはこれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩、またはチオアルコールのカルボン酸エステルまたはこれらの化合物のいずれかであり、これらの炭素数は10～60であり、エステル中のアルコール基は飽和または不飽和および/またはハロゲン置換であることを特徴とする特許請求の範囲第1～2項記載のいずれかの透光体。
4. 炭素数が10～38である特許請求の範囲第8項記載の透光体。
 5. 炭素数が10～30である特許請求の範囲第3項記載の透光体。
 6. 有機低分子物質(B)とマトリックス材(A)との比が1:3～1:16である特許請求の範囲第1～5項記載のいずれかの透光体。
 7. 有機低分子物質(B)とマトリックス材(A)との比が1:6～1:12である特許請求の範囲第1～5項記載のいずれかの透光体。

(8)

14. 少なくとも一種のポリマーおよび/または樹脂からなるマトリックス材(A)と、該マトリックス材(A)に少なくとも部分的に不溶で、かつ第2相としてその中に分散されている少なくとも一種の有機低分子物質(B)とからなる材料対(A/B)から構成された温度依存性を有する透光体であつて、該材料対(A/B)は(T_0)以上の予熱温度に依存して特定温度(T_0)以下において透光性が変化する性質を有し、その結果、(T_0)より高い変換温度(T_2)以上に加熱して、その後(T_0)以下に冷却したとき最大透光性を示し、(T_0)と(T_2)の間にある透明温度(T_1)まで、最大透光状態で加熱し、その後(T_0)以下に冷却したとき、温度が上がるにつれて透光性が下がる性質を示し、(T_1)と(T_2)の間の温度まで加熱して、その後(T_0)以下に冷却したとき最小の透光性を示す温度依存性を有する透光体をフィルム状にしたことを特徴とする消去可能な記録材料。

3. 発明の詳細な説明

(5)

8. 有機低分子物質(B)が少なくとも5容量%の相変化による差を有している特許請求の範囲第1～7項記載のいずれかの透光体。
9. 有機低分子物質(B)が5～15容量%の相変化による差を有する特許請求の範囲第1～7項記載のいずれかの透光体。
10. マトリックス材(A)がポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、他の酢酸ビニル化合物、塩化ビニル共重合体、および/または塩化ビニリデン共重合体を少なくとも含んでいる特許請求の範囲第1～9項記載のいずれかの透光体。
11. マトリックス材(A)が白色片を呈する特許請求の範囲第1～10項記載のいずれかの透光体。
12. (T_1)と(T_2)の温度差が5℃以上の特許請求の範囲第1～11項記載のいずれかの透光体。
13. (T_1)と(T_2)の温度差が5～50℃以上の特許請求の範囲第1～11項記載のいずれかの透光体。

(4)

本発明は温度依存性を有する透光体およびこれを利用した消去可能な記録材料に関する。

資料、絵(あるいは画像)、文字(あるいは文章)、デザイン等、あらゆる種類の情報を、光学的に蓄積し、そしてそれをコピーするかまたは投影できるようにするために、透明な材料へ記録することは一般的である。この方面では、たとえばマイクロフィルムのようなものが作られている。よく知られているように記録は感光層(あるいはフィルム)の助けで光学的に達成され、記録の操作は記録されるべき情報の現象と定着を含んでいる。

このような方法で記録は秘密であつたり、少なくとも外部(または他人)の手にもれてはならないことが多い。このような情報媒体がもはや不必要になつたときは、そのため注意深く破壊する必要があるが、断断はこの意味で十分でないことが多い、というのは、たとえばマイクロフィルムの場合、文字が非常に小さいので断断によつて得られる片は不必要な情報をいまだ

(6)

含んでいるからである。だからこのような場合にはフィルム(層)を化学的に破壊する必要があるが、それは消費されるエネルギーからも高価となり、そして化学的な溶液を使用するため、特に破壊すべき記録物が大量の時は望ましくない。更に、これら公知の方法で情報を消した記録媒体は再び使うことができない。

したがって、本発明の機軸をなす問題は新しいデータの蓄積と記録材料を捨てることにあり、記録されたデータは簡単な方法で消去でき、かつその後再使用できるということにある。

本発明にしたがえば、この問題は可逆定着性でかつ温度依存透光性の物質によつて解決され、この物質は少なくとも一つのポリマーおよび/または樹脂材料Aと少なくとも一つの有機低分子物質Bからなり、Bは少なくともAに部分的に不溶で分散第2相としてその中に含まれており、材料対A/Bは予め熱した T_1 以上の温度に依存して特定の温度 T_2 以下では透光性が変化する性質を有し、その結果 T_2 より高い転換温度 T_3 以

(7)

更に驚くべきことに、消去された記録材料は再び資料の記録に使うことができ、記録工程と消去工程を所望に応じて繰かえすことができる。

画像をつくるのに必要な熱は所望の方法で供給することができ、好ましくはレンズ集光熱、光照射熱または電気伝導物からの接触による熱である。熱照射温度および導電容量が精密になれば得られる記録は、より鋭敏になる。レーザー光線を用いれば 10^{-6}m の大きさで高分解能が得られる。この高分解能は鋭い画像の再生を導く。

本発明による記録材料で得られる画像は目で明瞭に確認できるし、また普通の光電器で、マイクロスコープの範囲で読みとることができる。資料の記録はデジタル法と同様アナログ法でもできる。

驚くべきことに本発明によれば中間色調や陰影もつくることができ、温度を適正に調節することにより高分解能の写真状画像が得られる。

記録は陽面法でも陰面法でも達成できる。最低透光状態…即ち最高透明状態を始めれば、転

(9)

上に熱せられ、ついで T_2 以下に冷却されると最高の透光性が得られ、最大透光状態 T_2 と T_3 の間にある透明温度 T_1 まで熱し、ついで T_2 以下に冷却すると減少した大きさの透光性が得られ、 T_1 と T_2 の間の温度まで熱して、ついで T_2 以下に冷却すると最小透光性が得られる。

ここでいう「物質」とは種々な形態、たとえば板、面形、フィルム、チューブのような形をとり、また、透明箔(フィルム)のような他の材料にコーティングした形もとりのる。したがって「物質」とは最も広い意味の概念である。

また、ここでいう情報、資料または記録という場合、その概念は数字、文字、画像、装飾用図案などを含む最も広い意味で解釈されるべきである。

本発明は次のような驚くべき事象を見出したことにある。即ち、本発明によれば感光フィルムの場合、必要とされていた後処理、化学液処理、即ち現像、定着工程なしに単に熱処理をするだけで記録をつくることのできるものである。

(8)

換温度 T_3 以上に熱することによつて透明地に不透明な像、字等が得られる。これらはすべて最高の不透明さを有している。半色調またはグレイ色調を得るためには陽面法では、照らされる最も不透明な像の範囲を第2工程で T_2 と T_3 の間の温度に加熱しなければならない。加熱することにしたがつて、この範囲で可変する明るさが得られる。陽面法では、各々の記録素子は T_1 と T_2 の間の温度に加熱されることによつて完全に消去される。だから訂正されるべき所は再び完全に透明になる。次にこの場所を T_3 以上の温度に再加熱することにより訂正記録素子を同じ所へ挿入できる。

陰面法では、最高不透明状態、即ち最高透光状態から始める。 T_2 と T_3 の間の温度に加熱することによつて最高不透明状態と最高透明状態の間のいかなるグレイ色調にも、加熱温度次第ですることができる。これらのグレイ色調は陰面法で一操作ですることができる。

陰面法での一操作あるいは陽面法にしたがう

(10)

かにかかわらず、少なくとも300~400ライン/㎞の分解能が得られ、その結果、あらゆる種類の光学データ記録、たとえばマイクロフィルムの製造にも適用できる。フィルム(層)はレーザ光線の吸収をより良くするために少し着色することができ、この場合、直径0.003 ㎞以下で各々の点が、マイクロ秒の範囲にある点に必要な時間を、レーザ光線のエネルギーによつて記録することができる。記録は減力した同じレーザ光線で消すことができる。

本発明による物質の大きさは所望により選ばれるべきである。これらの物質の好ましい態様は材料A/Bの一对をコーティングした透明材フィルムからなっている。コーティングの厚さは、任意であるが、たとえば 10^{-6} mと数mmとの間である。 10^{-6} ~ 10^{-4} mの厚さでコーティングすることは好ましい。言うまでもなく、マトリックスとして、付加材料に支持される必要のない十分機械的に安定な有機低分子化合物が選ばれるなら一对の材料A/Bは自己支持フィルムまたは

(11)

フィルムを形成することができる。

本発明において使用するマトリックス材料Aと低分子有機化合物Bの対の性質は第1図に説明されている。加熱温度に対して透光率を応用すれば、本発明による物質の対にともない種々のカーブが得られるがこれらのカーブはすべて上述の原理にしたがう。

本発明による材料対A/Bでつくつた物質を最大不透明の状態を使い、この物質を温度 T_0 から熱し始め、温度 T_1 以上にしなければ、温度が上がるにつれて明るくなり、即ち、物質はより光透過性、……つまり、より透明になる。温度 T_0 あるいはそれ以下に冷却するとこの中間濃度の値は最大不透明と最大透明の間に止まり、実質的に維持される。この方法で、本発明にしたがつて中間色調またはグレイ調の記録をつくることができる。

しかし、その物質を温度 T_1 またはこれより高い温度 T_2 まで熱すると、物質を温度 T_0 またはそれ以下に冷却したとき最大透明あるいは最低濃

(12)

光が起こる。

したがつて、最大透明を得るためには正確な温度に加熱する必要はなく、 T_1 と T_2 の間のどこかの温度に加熱して透明にすれば十分である。 T_1 と T_2 との間隔が大きくなればなる程、中間の値や最大不透明に戻る危険性なしに最大光透過性になりやすい。 T_1 と T_2 との差は5℃以上が好ましく、特に5~50℃が好ましく、更に5~15℃が特に好ましい。露光法では T_1 と T_2 の差が大きすぎると、消去工程で記録を高熱に熱しなければならないとなり、これはマトリックスの種類や応用において不利である。

もしも、本発明の物質を温度 T_0 あるいはそれ以上に熱するなら、冷却したとき必ず最大不透明が生ずる。

本発明による物質を所定の温度に調節することにより、所望により最大不透明、最大透明あるいは温度の作用による中間色調を得ることができる。

上述した露光法に対して露光法を使うなら、

(13)

そして本発明による物質を最大透明の状態から始めるなら、その透明は転換温度 T_2 まで、その後冷却しても最大初期値を維持される。 T_2 またはそれ以上の温度にしてから冷却した場合のみ不透明になり、最大不透明に達する。

したがつて透明状態から始めると最大透明と最大不透明以外の中間色調は得られないが、上述したように T_0 と T_1 の間の温度に位置する既不透明物を第2加熱することによつて所望の中間色調を得ることができる。

第2~4図は実施例1~3にしたがう材料対の具体例を示している。

かくして、上述の技術的教示をもとにして、当業者が若干の実験を行ない、本発明の主題である材料対を選択することは可能である。このため、当業者が必要とすることはマトリックス材A中の分散物質Bから得られる材料対から温度と透光性の関係、あるいは温度と光透過性の関係を示すダイアグラムをつくることであり、設者は市販の装置と自動記録機でもつて可能で

(14)

ある。それによつて得られる曲線が上述した変換温度 T_2 と透明温度 T_1 を有する曲線を示すなら、その材料対は本発明の目的に合致する。雰囲気温度で、固体状の有機低分子物質 B ができるだけマトリックス A に近い屈折率を有しているなら、最大透明が真の透明状態になるので好ましい。したがつて材料対 A/B はこの条件にしたがつて選ばれる。

温度 T_1 は実質的に有機低分子物質 B の融点、または凝固点になる。だからこの条件も選択の条件に挙げられる。

好ましくは、材料対 A/B は有機低分子物質 B が結晶形のような固体状において、例えば異なつた屈折率を有するというように、二つの異なつた構造を有するように選ばれる。その構造の一つは室温で安定で、マトリックス材 A の屈折率にできるだけ近い屈折率を有し、そして、他の構造は室温で安定で、A の屈折率と有機低分子物質 B の溶融状態の屈折率との間にある屈折率を有することが好ましい。物質 B の構造に対応

(15)

相に普通、分散している有機物質 B は多かれ少なかれ微粉砕の形で相の中にあり、あるいは分散される。

他の方法としては、有機物質 B と有機溶媒中のマトリックスの溶液とを混合し、その後溶媒を蒸発させマトリックス材に型を与える。有機物質は普通の溶液に完全に溶けるが、溶媒を蒸発させると第 2 相として沈殿する。有機物質 B が、全体的に、マトリックスの溶液に完全に溶けず、第 2 相として常に中に分散してとどまっている物質を選ぶことができることは勿論である。ここで注意すべきことは、こまかく粉砕した分散物を、いくつかの小滴または結晶形で、効率のよい攪拌機、超音波あるいは固体物質の効率的な粉砕によつて得ることである。

もう一つの方法としては、溶融したマトリックスからなり、あとから有機物質 B を混入または分散させ、マトリックスを完全にブレンドしたのち冷却して形をつくる方法である。

成型は次の方法がある。即ち、微分離有機物

(17)

するマトリックス材 A の相互作用は温度前処理によつて得られる。

有機低分子物質 B はマトリックス A 中に第 2 相、即ち、別々に埋められ、適当に小さな粒子、小滴または結晶として碎かれる。マトリックス中の有機物質の粉砕度は所望の効果、使用目的によつて調整される。

有機物質 B は種々の方法でマトリックスの中に入れられ、その中で極めて細かくなっている。一つの方法としてはマトリックス A と有機物質 B のモノマーおよび/またはオリゴマーおよび/またはプレポリマーそして必要ならこの混合物を重合してマトリックスを形成して型をつくるためにモノマー、オリゴマーあるいはプレポリマーのための硬化剤を加える。有機物質 B は重合中に反応したり、不溶化したり、相分離を生じる限り、マトリックスのモノマー、オリゴマーまたはプレポリマー中に完全に溶解して存在する。その結果、マトリックスと有機物質は実際に二つの分離相として存在し、マトリックス

(16)

質 B を中に有するマトリックス物質を重合、硬化、固化するために、口金を有する普通のエクストルーダを使つてシート、板、その他の成型物に成型し、あるいは他の落形成工程のような普通の成型法によつてもよい。また、他の透明体、たとえばガラス板、合成(プラスチック)材からなる透明シート等にコーティングするように重合してもよい。また、ガラス板のような透明板上に形成するために溶媒を蒸発あるいは固化してもよい。基本的には、マトリックス物質は当業者がその成形法を知っているポリマーまたは樹脂であるため、公知の成形法が使用できる。

マトリックス材は、熱可塑性またはデュロ(duro-)可塑性合成物または天然、合成樹脂のいずれでもよく、それらは弾性体または剛体の中に固めることができる。

マトリックス材として用いられる物質の最も有用なものは、一方は屈折率にしたがつて選ばれ、他方は適用目的に応じた物性にしたがつて

(18)

選ばれる。それらはできるだけ機械的に安定でフィルム形成しやすい必要がある。マトリックスの好ましい例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレートおよびシリコン樹脂である。ポリエステルのうち、高分子直鎖飽和ポリエステル、特に分子量10,000〜20,000のものが最適である。マトリックス材を特に助けるものとしては、ポリ塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体のような塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル共重合体、および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体および／またはポリエステルである。マトリックス材の具体例としては、塩化ビニル91重量部、酢酸ビニル3重量部およびビニルアルコール6重量部の共重合体；塩化ビニル83重量部、酢酸ビニル16重量部およびマレイン酸7重量部の共重合体；塩化ビニル90重量部、酢酸ビニル5重量部およびビニルアルコール5重量部の共重合体；塩化ビニル-アクリレート共重合体；遊離カルボキ

(19)

ルキン；シクロアルカン；シクロアルケン，シクロアルキン；飽和または不飽和モノまたはジカルボキ酸またはこれらのエステル，アミド，またはアンモニウム塩；飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル，アミド，またはアンモニウム塩；アクリルカルボキ酸またはこれらのエステル，アミドまたはアンモニウム塩；ハロゲンアリルカルボキ酸またはこれらのエステル，アミド，またはアンモニウム塩；チオアルコール；チオカルボキ酸またはこれらのエステル，アミン，またはアンモニウム塩；チオアルコールのカルボキ酸エステル，これらの混合物であり、これらの化合物の炭素数は10〜60，好ましくは10〜38，特に10〜30が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和または不飽和されおよび／またはハロゲンで置換されている。これらの化合物で、ハロゲン原子は塩素または臭素であり、特に塩素が好ましい。ハロゲン化合物は1または20のハロゲン置換基を有することが好ましい。少なくとも、一

(21)

特開昭55-154198(6)

シ基を有する三元共重合体：塩化ビニル83重量部、酢酸ビニル16重量部およびジカルボキ酸1重量部の共重合体である。このようなポリマーの商品名はVinylite VAGH, VMCC, VROH (Union Carbide), Vinnol E5/48A, H15/45M (Wacker-Chemie), および Vinnol MC 39 (Chemische Werke Hüls AG) である。白い断片を示すマトリックス材Aはより好ましく使われる。

マトリックスAへの有機物質Bの重量比は1:3〜1:16，好ましくは1:6〜1:12，即ち、有機物質1重量部に対してマトリックス材3〜16，好ましくは6〜12重量部である。有機物質Bは特に、分子中に少なくとも一つの酸素，窒素，硫黄および／またはハロゲンを持っていることが好ましい。

有機物質Bの好ましい例としては、アルコール；アルカンジオール；ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール；アルキルアミン；アルカン；アルケン；アルキン；ハロゲンアルカン；ハロゲンアルケン；ハロゲンア

(20)

ルの直鎖炭化水素基を有する化合物としては炭素原子数10〜30のものが有機化合物Bとして好ましい。アクリル基におけるアリル基はフェニル，置換フェニルが好ましい。

物質Bの場合，“低分子”とは分子量100〜700好ましくは300〜500のことを意味する。物質Bは固体から液体に相変化するとき少なくとも5%，好ましくは5〜15%容積変化するものが用いられる。

光学性質を改善するため、特定の波長範囲の光学吸収を増加させるため、あるいは周囲とのコントラストを増すために与えられた材料対A/Bに染料，光沢剤，紫外線吸収剤あるいは赤外線吸収剤が加えられる。記録するデータにレーザ光線を用いる場合、できるだけ高い熱エネルギーが、与えられた共鳴振動で供給されるように染料や互いの関係を有するレーザ光線の波長を調節することができる。また、適当な湿潤物や流動助剤が混合物に加えられる。これはたとえ

(22)

工業で用いられるものである。

“材料対A/B”と述べるときはA成分が1またはそれ以上のポリマーまたは樹脂からなり、B成分が1またはそれ以上の有機低分子物質からなっていることを意味する。

これら特殊で、驚くべき性質のために、本発明による物質は消去可能な記録材料に利用できる。これらはデータ蓄積、装飾、広告その他物々の適用分野で利用することができる。

実施例を挙げて本発明を更に説明する。

実施例 1

芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールをベースにした高分子直鎖コポリエステル (Dynamit Nobel 会社の Polyester Dynapol L 206) 10 重量部を約 160℃ で溶融する。この溶融物にドコサニン酸を加え、ガラス板上にフィルム厚さ 0.01 mm でコートする。得られた熱官能フィルムは室温に冷やすと不透明/白であり、72℃ に加熱して冷却すると安定した透明性を示す。これは 77℃ 以上の温度に再加熱することによつてのみ不

(23)

ができる。

第 3 図はこの材料の温度と透光の関係を示している。

実施例 3

ドコサノールの 10 重量部とテトラヒドロフラン溶液 6 重量部を塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (Chemische Werke Hüls 会社の Vilit AS 47) のメチルイソブチルケトン 30 重量部 6 部に混入する。この溶液を 0.075 mm 厚さのポリテフタル酸グリコールエステルのシート上にコートし、その後、溶媒を蒸発して 0.01 mm 厚さのフィルムを得る。こうして得られた熱官能フィルムは不透明-白色であり、そして 68℃ まで熱して、その後冷却すると安定した透明性を示し、70℃ 以上に再加熱したときのみ不透明状態に戻る。

第 4 図はこの材料の温度と透光性の関係を示している。

実施例 4

ドコサン酸の、芳香および非芳香ジカルボン酸と脂肪族ジオールの混合物をベースにした

(25)

透明に戻すことができる。

第 2 図はこの材料の温度と透光性の関係を示している。

実施例 2

ドコサン酸のテトラヒドロフラン 5 重量部 6 重量部を塩化ビニリデンとアクリロニトリルとの共重合体 (Dow Chemical 会社の Saran F 310) 30 重量部とテトラヒドロフラン溶液 6 重量部に加える。流動性を改善するために FC 430 (3M 会社のフルオラッド潤滑剤) テトラヒドロフラン 16 重量部 0.2 重量部を加える。この混合物をポリテフタル酸グリコールエステルの 0.050 mm 厚さのシート上にコートし、溶媒を蒸発させて 0.01 mm 厚さのフィルムを得る。この熱官能フィルムは不透明/白色であり、そして 63℃ まで熱して、その後冷却すると安定した透明性を示し、74℃ 以上の温度に再加熱するときのみ不透明状態に戻る。

更に、適当な温度調節、即ち 40 ~ 63℃ の間で最大と最小透光の間の種々の状態を得ること

(24)

ポリエステル (Dynamit Nobel 会社の Polyester Dynapol L 206) 20 重量部とトリクロロエチレン溶液 6 重量部に溶かす。ワイヤワイパー(または器具)を用いてこの溶液を厚さ 0.075 mm のポリテフタル酸グリコールエステルのホイル上にコートし、その後溶媒を蒸発させて厚さ 0.0 mm のフィルムを得る。

このようにして得られた熱官能フィルムは不透明-白色であり、そしてこれを 72℃ まで加熱してその後 72℃ 以下に冷却すると安定した透明性を示し、これは更に 77℃ 以上に再加熱することによつてのみ不透明に戻る。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による材料対 A/B の温度と透光性を示す代表的な曲線グラフであり、第 2 ~ 4 図はそれぞれ実施例 1 ~ 3 の物質の温度と透光性を示すグラフである。

代理人 弁理士 小川 信一
弁理士 野口 賢照
弁理士 海下 和彦

(26)

Fig.1

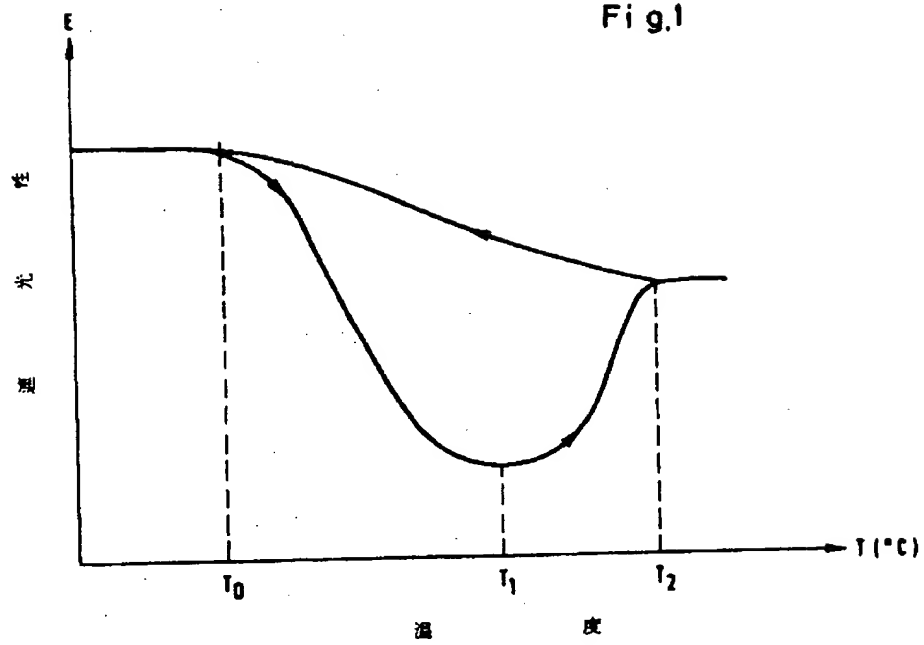
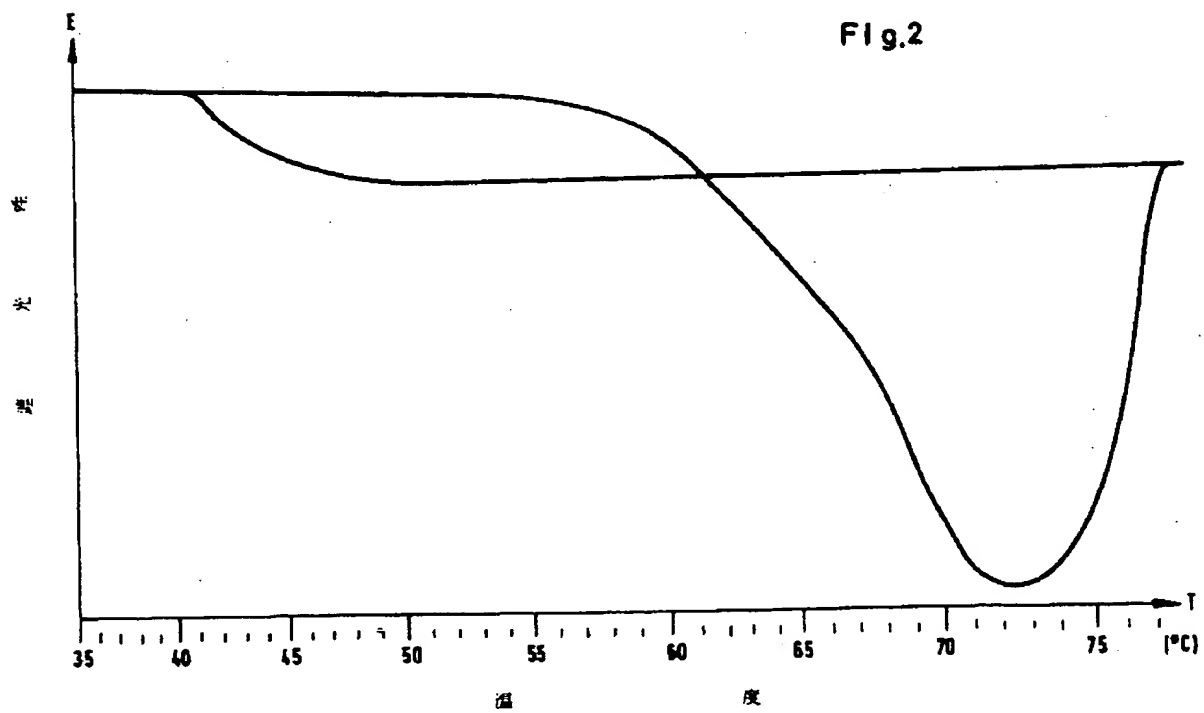
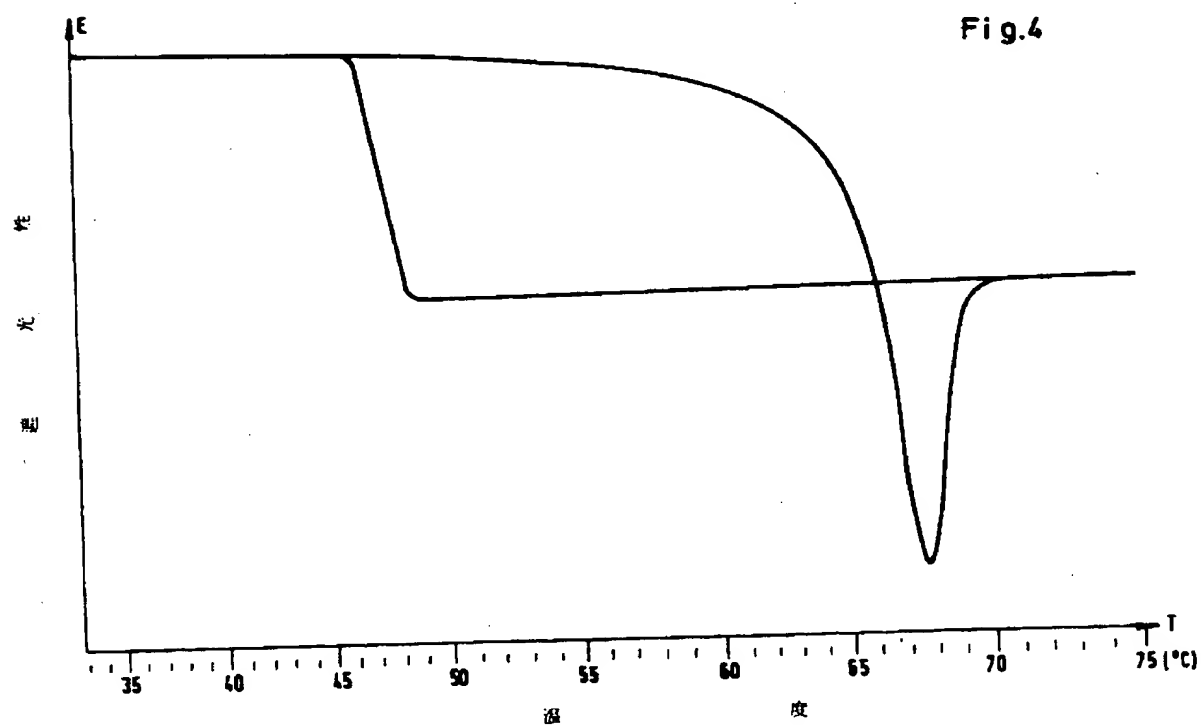
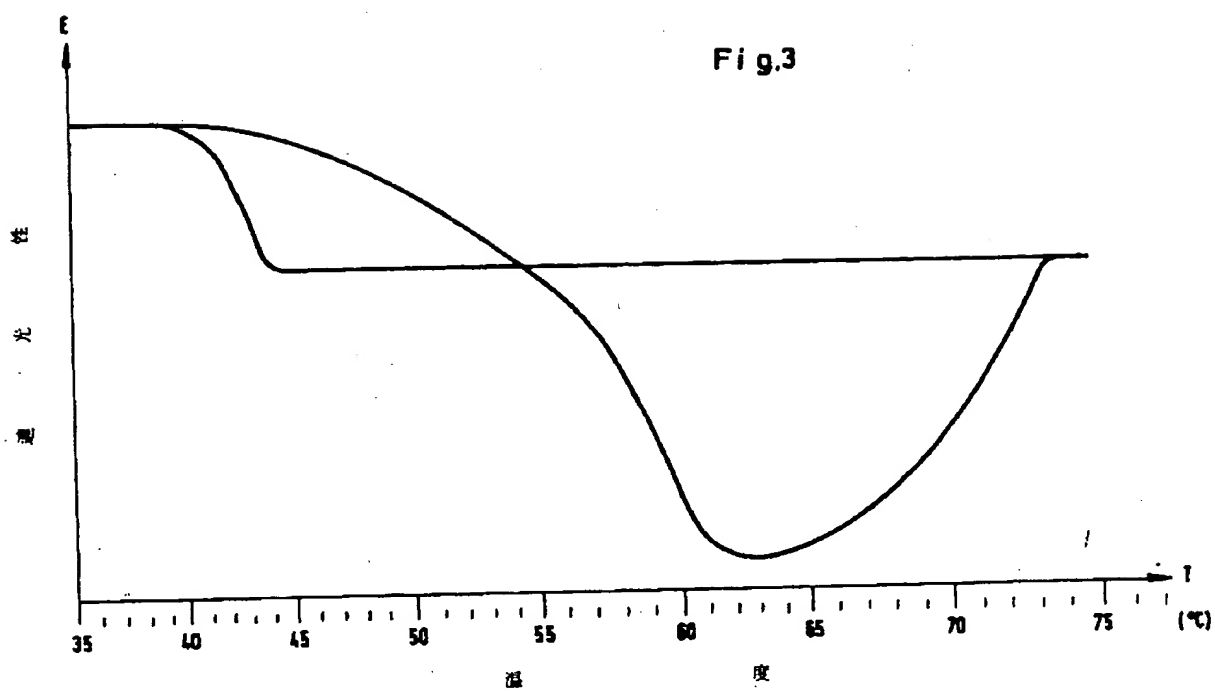


Fig.2





第 1 頁の続き

⑦発 明 者 クリシュナモールチ・ナラヤナ
ン
ドイツ連邦共和国6228エルトフ
イーレ・フエルトシュトラツセ
21番地